

PAT-NO: JP409183697A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09183697 A

TITLE: PRODUCTION OF DIAMOND SINGLE CRYSTAL THIN FILM
AND
PRODUCTION APPARATUS THEREFOR

PUBN-DATE: July 15, 1997

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
NISHIMORI, TOSHIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MITSUBISHI HEAVY IND LTD N/A

APPL-NO: JP07342533

APPL-DATE: December 28, 1995

INT-CL (IPC): C30B029/04, C23C016/26 , C30B025/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a diamond single crystal thin film with a high formation rate.

SOLUTION: A diamond single crystal substrate 10 is mounted at a holder 3 and the inside of a vacuum vessel 1 is evacuated by a vacuum evacuation device 2. On the other hand, a substrate 10 is heated via a holder 3 by an electric heater and, thereafter, gaseous methane 11 is fed by molecular flow from a gas introducing pipe 4 toward the substrate 10 to have the gaseous methane

adsorbed
on the substrate 10. Gaseous hydrogen 12 heated and excited to an atom state by an electric heating filament 6 is fed by the molecular flow from a gas introducing pipe 5 toward the substrate 10 to desorb the hydrogen adsorbed on the substrate 10, by which the diamond single crystal thin film is produced on the surface of the substrate 10.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1997-419233

DERWENT-WEEK: 199739

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Producing thin film of diamond single crystal -
comprises feeding hydrocarbon gas in molecular flow to
heated diamond single crystal in vacuum, and feeding
hydrogen gas in atomic state

PRIORITY-DATA: 1995JP-0342533 (December 28, 1995)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|---------------|----------|-------|-------------|
| JP 09183697 A | July 15, 1997 | N/A | 005 | C30B 029/04 |

INT-CL (IPC): C23C016/26, C30B025/20 , C30B029/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09183697A

BASIC-ABSTRACT:

Producing a thin film of single crystal diamond comprises: (a) feeding a hydrocarbon gas in a molecular flow to a substrate heated under vacuum, adsorbing the hydrocarbon gas to the substrate; and (b) feeding a hydrogen gas in an atomic state to the substrate heated under vacuum, desorbing hydrogen adsorbed to the substrate. Also claimed is an apparatus comprising: (i) a vacuum vessel; (ii) a pump to form vacuum; (iii) a substrate holder provided in the vacuum vessel; (iv) a substrate heater; (v) a hydrocarbon gas-feeding device; (vi) a hydrogen gas-feeding device; and (vii) a hydrogen-exciting device to put the hydrogen gas in an atomic state.

USE - Used to obtain single crystal diamond thin film.

ADVANTAGE - Feeding the hydrocarbon gas and the atomic hydrogen gas as a molecular flow minimises each raw material required for growing the thin film

of the diamond single crystal or for activating carbon on the surface of the film. The growth rate is enhanced.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (3):

ADVANTAGE - Feeding the hydrocarbon gas and the atomic hydrogen gas as a molecular flow minimises each raw material required for growing the thin film of the diamond single crystal or for activating carbon on the surface of the film. The growth rate is enhanced.

International Patent Classifications(Derived) -
IPC (1):

C23C016/26

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183697

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

| (51) Int.Cl. ^a | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 3 0 B 29/04 | | | C 3 0 B 29/04 | G |
| C 2 3 C 16/26 | | | C 2 3 C 16/26 | |
| C 3 0 B 25/20 | | | C 3 0 B 25/20 | |

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-342533

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 西森 年彦

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

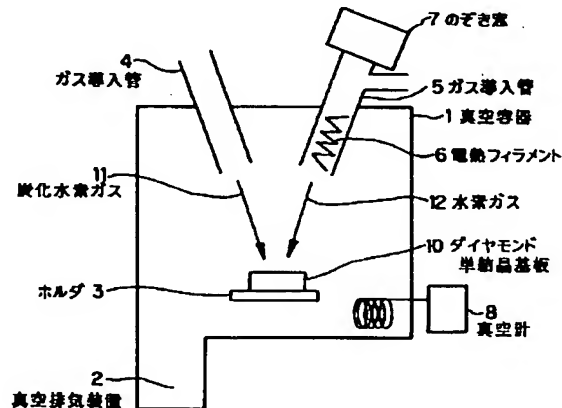
(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法及びその製造装置

(57) 【要約】

【課題】 ダイヤモンド単結晶薄膜を高生成率で製造できるようにする。

【解決手段】 ホルダ3にダイヤモンド単結晶基板10を取り付け、真空排気装置2で真空容器1内を真空にする一方、電熱ヒータでホルダ3を介して上記基板10を加熱した後、ガス導入管4から前記基板10へ向けてメタンガス11を分子流で送給して当該基板10へメタンガスを吸着させると共に、電熱フィラメント6で加熱、励起されて原子状態となった水素ガス12をガス導入管5から上記基板10へ向けて分子流で送給し、当該基板10に吸着している水素を脱離させることで、上記基板10の表面にダイヤモンド単結晶薄膜を製造するようにした。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空環境下で加熱されているダイヤモンド単結晶基板へ炭化水素ガスを分子流で送給することにより、当該ダイヤモンド単結晶基板へ当該炭化水素ガスを吸着させる吸着工程と、
真空環境下で加熱されている前記ダイヤモンド単結晶基板へ原子状態の水素ガスを分子流で送給することにより、当該ダイヤモンド単結晶基板に吸着している水素を脱離させる脱離工程とを行うことを特徴とするダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法。

【請求項2】 真空容器と、
前記真空容器内を減圧して真空にする減圧手段と、
前記真空容器内に設けられ、ダイヤモンド単結晶基板を保持するホルダと、
前記ホルダに保持された前記ダイヤモンド単結晶基板を加熱する加熱手段と、
前記ホルダへ向けて炭化水素ガスを分子流で送給する炭化水素ガス送給手段と、
前記ホルダへ向けて水素ガスを分子流で送給する水素ガス送給手段と、
前記水素ガス送給手段からの前記水素ガスを励起して原子状態の水素ガスとする水素励起手段とを備えてなることを特徴とするダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置。

【請求項3】 前記ダイヤモンド単結晶基板の表面の位置を確認できる窓を備えたことを特徴とする請求項2に記載のダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法及びその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド単結晶薄膜の従来の製造装置の概略構造を図3に示す。図3に示すように、真空容器21には、当該真空容器21内を減圧して真空にする真空排気装置22が連結されている。真空容器21の内部には、ダイヤモンド単結晶基板10を保持するホルダ23が設けられている。真空容器21の上部には、水素で希釈した炭化水素（濃度：0.3～5%）からなる原料ガス13をホルダ23上へ向けて送給するガス導入管24が連結されている。ガス導入管24とホルダ23との間には、当該ガス導入管24から送給された前記原料ガス13を加熱して励起させる電熱フィラメント26が設けられている。なお、図3中、28は真空計である。

【0003】このような製造装置を用いたダイヤモンド単結晶薄膜の従来の製造方法を次に説明する。ホルダ23に前記基板10を取り付け、真空排気装置22を作動して真空容器21内を真空にし、ガス導入管24から真空容器22内に原料ガス13を25～760 Torr（粘性流領域）で導入し、当該原料ガス13を電熱フィラメント26（約2000℃）で加熱して励起させるこ

2

とにより、上記基板10上にダイヤモンド単結晶薄膜を製造する。

【0004】ここで、上述したようにしてダイヤモンド単結晶薄膜を製造した場合の当該薄膜の成膜速度（単位時間当りの単位面積当りに前記基板10上で成長する炭素原子数）を求めると、約 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度となる。一方、原料供給速度（単位時間当りの単位面積当りに前記基板10上に到達する炭素原子数）を前記原料ガス11中の炭化水素濃度及び導入圧力から求めると、約 $7 \times 10^{19} \sim 4 \times 10^{22} \text{個} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ となる。よって、上述したようにしてダイヤモンド単結晶薄膜を製造した場合の当該薄膜の生成率（上記成膜速度に対する上記原料供給速度の割合）は、約 $2.5 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-5}$ となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したようなダイヤモンド単結晶薄膜の従来の製造装置及び製造方法を用いてダイヤモンド単結晶薄膜を製造すると、ダイヤモンド単結晶薄膜の生成率が前述の通り約 $2.5 \times 10^{-8} \sim 1.4 \times 10^{-5}$ となってしまうため、製造効率が悪く、高コストとなっている。このため、上記薄膜を高生成率で製造できる製造方法及び製造装置が強く望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するための、本発明によるダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法は、真空環境下で加熱されているダイヤモンド単結晶基板へ炭化水素ガスを分子流で送給することにより、当該ダイヤモンド単結晶基板へ当該炭化水素ガスを吸着させる吸着工程と、真空環境下で加熱されている前記ダイヤモンド単結晶基板へ原子状態の水素ガスを分子流で送給することにより、当該ダイヤモンド単結晶基板に吸着している水素を脱離させる脱離工程とを行うことを特徴とする。

【0007】また、前述した課題を解決するための、本発明によるダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置は、真空容器と、前記真空容器内を減圧して真空にする減圧手段と、前記真空容器内に設けられ、ダイヤモンド単結晶基板を保持するホルダと、前記ホルダに保持された前記ダイヤモンド単結晶基板を加熱する加熱手段と、前記ホルダへ向けて炭化水素ガスを分子流で送給する炭化水素ガス送給手段と、前記ホルダへ向けて水素ガスを分子流で送給する水素ガス送給手段と、前記水素ガス送給手段からの前記水素ガスを励起して原子状態の水素ガスとする水素励起手段とを備えてなることを特徴とする。

【0008】上述したダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置においては、前記ダイヤモンド単結晶基板の表面の位置を確認できる窓を備えたことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明によるダイヤモンド単結晶

薄膜の製造方法及び製造装置の実施の形態を図1を用いて以下に説明する。なお、図1は、その製造装置の概略構造図である。

【0010】図1に示すように、真空容器1には、当該真空容器1内を減圧させる減圧手段である真空排気装置2が連結されている。真空容器1内の下部には、ダイヤモンド単結晶基板10を保持するホルダ3が設けられている。ホルダ3内には、タンタルやモリブデンやグラファイトなどの高融点材料からなる加熱手段である図示しない電熱ヒータが埋設されており、当該電熱ヒータを

作動させることにより、ホルダ3に保持されたダイヤモンド単結晶基板10は、加熱されるようになっている。

【0011】図1に示すように、真空容器1の上部には、ホルダ3上へ向けてメタン、エタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素ガス11を送給するガス導入管4が連結されている。ガス導入管4の基端側には、炭化水素ガス11の充てんされた図示しないポンプが図示しないバルブや流圧計などを介して連結されている。このようなガス導入管4、上記ポンプ、上記バルブ、上記流圧計などにより、本実施の形態では炭化水素ガス送給手段を

構成している。

【0012】図1に示すように、真空容器1の上部には、ホルダ3上へ向けて水素ガス12を送給するガス導入管5が前記ガス導入管4と隣接するようにして連結されている。ガス導入管5には、水素ガス12の充てんされた図示しないポンプが図示しないバルブや流圧計などを介して連結されている。このようなガス導入管5、上記ポンプ、上記バルブ、上記流圧計などにより、本実施の形態では水素ガス送給手段を構成している。

【0013】図1に示すように、前記ガス導入管5の内部の先端には、水素ガス12を加熱して励起させることにより当該水素ガス12を原子状態とする水素励起手段であるタングステン製の電熱フィラメント6が設けられている。つまり、上記ガス導入管5からは、原子状態の水素ガス12がホルダ3上へ向けて送給されるようになっているのである。

【0014】なお、前記ガス導入管4、5の先端と前記ホルダ3との距離、即ち、炭化水素ガス11及び水素ガス12の前記ダイヤモンド単結晶基板10までの真空容器1内の流路長さは、上記各ガス11、12の平均自由行程 λ の大きさよりも小さい大きさ、即ち、上記各ガス11、12が分子流(クヌーセン流)として上記基板10に到達できる大きさとなっている。

【0015】具体的には、例えば、メタンガスの平均自由行程 λ_{CH_4} は、その気圧が、 5×10^{-4} Torrであれば10 cmとなり、 5×10^{-5} Torrであれば100 cmとなり、 5×10^{-6} Torrであれば1000 cmとなる。また、原子状態の水素ガスの平均自由行程 λ_H は、その気圧が 1×10^{-5} Torrであれば500 cmとなる。つまり、真空容器1内の真空度を高く(例え

ば、 1×10^{-8} Torr以上)して、前記各ガス11、12の導入圧力を上述したような値にまで下げることにより、前記大きさを十分に確保することができるようになり、当該各ガス11、12を前記基板10まで分子流として何ら問題なく容易に送給することができるようになるのである(本実施の形態では3 cmとした)。

【0016】また、図1に示すように、前記ガス導入管5には、のぞき窓7が設けられており、前記電熱フィラメント6と前記ダイヤモンド単結晶基板10の表面との相対的な位置関係の確認や当該電熱フィラメント6の温度を測定できるようになっている。なお、図1中、8は真空計である。

【0017】このようなダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置を用いたダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法を次に説明する。まず、ダイヤモンド単結晶基板10上に酸溶液処理や真空加熱処理などの洗浄処理を施して、当該基板10の表面に存在する不純物を予め取り除いておく。

【0018】次に、洗浄処理した前記基板10をホルダ3上へ取り付け付けた後、真空排気装置2を作動して真空容器1内を真空(真空度： 1×10^{-8} Torr以下)にする一方、前記電熱ヒータを作動して上記基板10を加熱($350 \sim 1500^\circ\text{C}$)する。続いて、ガス導入管4から前記基板10へ炭化水素ガス(メタンガス)11を分子流で送給するように前記バルブを調整して所定の導入圧力(5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} Torr)で前記ポンプから送出させ、当該ガス11を上記基板10の表面へ吸着させる(以上、吸着工程)。

【0019】続いて、ガス導入管5から前記基板10へ原子状態の水素ガス12を分子流で送給するように前記バルブを調整して所定の導入圧力(1×10^{-5} Torr)で前記ポンプから送出させながら電熱フィラメント6(温度：約 1800°C)で加熱して励起させ、上記基板10の表面に吸着している水素を脱離させる(以上、脱離工程)。

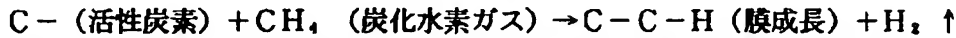
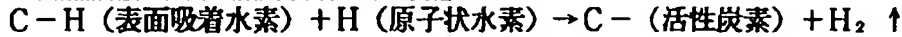
【0020】このような吸着工程及び脱離工程を所定時間毎に交互に繰り返して行うかまたは同時に行うことにより、前記基板10上にダイヤモンド単結晶薄膜を製造した。

【0021】ここで、上述したような条件、即ち、炭化水素ガス(メタンガス)11の導入圧力を 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} Torrとして、前記基板10の加熱温度を $350 \sim 1500^\circ\text{C}$ とした条件で製造した場合のダイヤモンド単結晶薄膜の生成率をそれぞれ求めた。その結果を図2に示す。

【0022】図2からわかるように、前記基板10の加熱温度が高いほど、また、炭化水素ガス(メタンガス)11の導入圧力が小さい方がダイヤモンド単結晶薄膜の生成率が大きくなり、特に、炭化水素ガス(メタンガス)11の導入圧力を 5×10^{-6} Torrとして、上記基板10の加熱温度を 1500°C とした場合の上記生成

率は約 $6 \times 10^{-1}\%$ となり、従来の生成率よりも約100倍ほど向上した。

【0023】なぜなら、ダイヤモンド単結晶薄膜は、下記の反応式に示すようにして成長することから、ダイヤモンド単結晶薄膜の表面の活性炭素よりも多くの炭化水素ガスを供給すると生成率の低下を招いてしまうので、ダイヤモンド単結晶薄膜の表面の活性炭素分だけの炭化*



【0024】従って、ダイヤモンド単結晶薄膜の製造効率を大幅に向上させることができるので、製造コストを大幅に低減させることができる。

【0025】また、のぞき窓7を設けることにより、電熱フィラメント6と前記基板10の表面との相対的な位置関係の確認や電熱フィラメント6の温度を測定できるようにしたので、原子状態の水素ガス12の前記基板10への供給量を決定している電熱フィラメント6の温度や当該基板10と電熱フィラメント6との位置関係を成膜毎に再現性よく設定することができるようになる。このため、原子状態の水素ガス12の前記基板10への供給量を成膜毎に安定化させることができるので、ダイヤモンド単結晶薄膜の生成率を安定化させることができる。

【0026】なお、本実施の形態では、炭化水素ガス11としてメタンガスを用いたが、エタン、プロパン、ブタンなどのような他の炭化水素ガスを用いてもよい。しかしながら、炭素数の少ない炭化水素ガスほど生成率が高くなるので、メタンを用いれば、他の炭化水素ガスよりも好ましい結果を得ることができる。

【0027】

【発明の効果】本発明のダイヤモンド単結晶薄膜の製造※

*水素ガスを供給する、即ち、炭化水素ガスや原子状態の水素ガスを分子流で供給することにより、ダイヤモンド単結晶薄膜の成長や膜表面の炭素の活性化に要する上記各原料を必要最小限量で供給することが可能となり、生成率が向上したのである。

【化1】

※方法及びその製造装置によれば、ダイヤモンド単結晶薄膜の生成率を大幅に向上させることができるので、ダイヤモンド単結晶薄膜の製造効率を向上させて、製造コストを大幅に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるダイヤモンド単結晶薄膜の製造装置の実施の形態の概略構造図である。

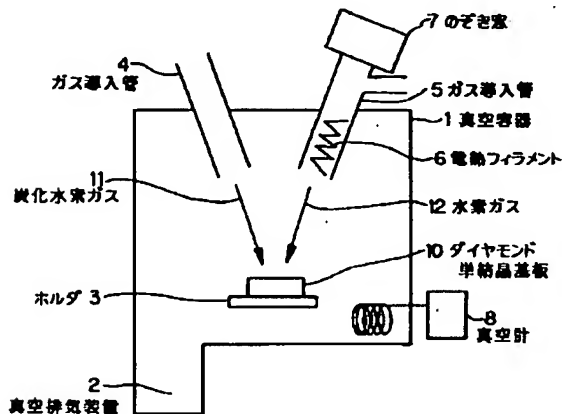
【図2】各条件毎におけるダイヤモンド単結晶基板の温度とその際のダイヤモンド単結晶薄膜の生成率との関係を表すグラフである。

【図3】ダイヤモンド単結晶薄膜の従来の製造装置の概略構造図である。

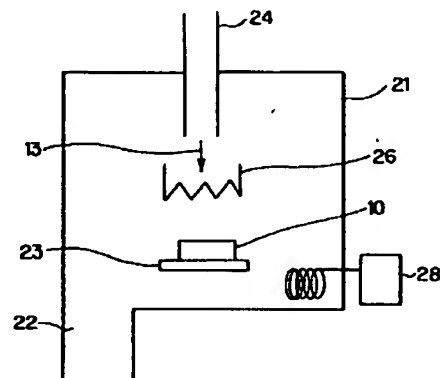
【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 真空排気装置
- 3 ホルダ
- 4, 5 ガス導入管
- 6 電熱フィラメント
- 7 のぞき窓
- 10 ダイヤモンド単結晶基板
- 11 炭化水素ガス
- 12 水素ガス

【図1】



【図3】



【図2】

